

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



(19)

(11) Publication number:

Generated Document.

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: 08129410

(51) Intl. Cl.: C04B 24/26 C08L 35/0

(22) Application date: 24.05.96

<p>(30) Priority:</p> <p>(43) Date of application publication: 02.12.97</p> <p>(84) Designated contracting states:</p>	<p>(71) Applicant: DENKI KAGAKU KOC</p> <p>(72) Inventor: KOBAYASHI AKIRA SUZUKI HIROJI</p> <p>(74) Representative:</p>
--	---

**(54) POWDERY ADMIXTURE FOR CEMENT**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject admixture excellent in cement-dispersing ability and capable of reducing slump loss and improving initial strengths by comprising a predetermined metal salt of a copolymer of a specific polyalkylene glycol alkenyl ether with maleic anhydride and bringing the admixture to be water soluble.

**SOLUTION:** This powdery admixture for cement comprises a 2 valent metal salt preferably selected from Ca, Mg and Al of a copolymer of a polyalkylene glycol alkenyl ether with maleic anhydride, expressed by the formula  $R1O(AO)2R2$  [AO is a 2-4C oxyalkylene, preferably oxyethylene; R1 is a 2-5C alkenyl, preferably vinyl; R2 is H or a 1-4C alkyl, preferably CH<sub>3</sub>; (n) is 1-60], consisting of preferably 1-2 molar ratio of a polyalkylene glycol alkenyl ether with 2-1 molar ratio of maleic anhydride, having 3,000-5 × 10<sup>5</sup>, preferably 3,000-1 × 10<sup>5</sup> weight average molecular weight in terms of

polyethylene glycol, and is brought to be water soluble. Thus, the powdery admixture can be dry blended with cement and added to cement in the form of an aqueous solution.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-309756

(43) 公開日 平成9年(1997)12月2日

(51) Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	序内整理番号	P I	技術表示箇所
C 0 4 B 24/26			C 0 4 B 24/26	H
C 0 8 L 35/00	L H S		C 0 8 L 35/00	L H S
71/02	L Q D		71/02	L Q D
# C 0 4 B 103:40				

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平8-129410

(22) 出願日 平成8年(1996)5月24日

(71) 出願人 000003296

電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

(72) 発明者 小林 亮

新潟県西頸城郡青海町大字青海2209番地

電気化学工業株式会社青海工場内

(72) 発明者 鈴木 博治

新潟県西頸城郡青海町大字青海2209番地

電気化学工業株式会社青海工場内

(54) 【発明の名称】 粉末状セメント混和剤

(57) 【要約】

【課題】 セメント分散効果の高い粉末状のセメント混和剤を提供する。

【解決手段】 下記的一般式(1)で示されるポリオキシシアルキレングリコールアルケニルモノアルコールと無水マレイン酸との共重合体であって、2個以上の金属との塩は特異的に粉末となり、そのセメント分散効果も高く、さらにスランプロスの低減、初期強度の増加といった優れた効果を有す。

【化1】



(式中のAOは炭素数2~4のアルキレン基であり、R<sub>1</sub>は炭素数2~5のアルケニル基、R<sub>2</sub>は水素または炭素数1~4のアルキル基であり、nは1~50の整数である)

(2)

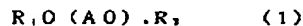
特開平9-309756

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)で示されるポリアルキレングリコールアルケニルエーテルと無水マレイン酸とのポリエチレングリコール換算重量平均分子量が3,000～5×10<sup>4</sup>の共重合体の2価以上の金属との塩からなり、水溶性である事を特徴とする粉末状セメント混和剤。

【化1】



(式中のAOは炭素数2～4のオキシアルキレン基であり、R<sub>1</sub>は炭素数2～5のアルケニル基、R<sub>2</sub>は水素または炭素数1～4のアルキル基であり、nは1～60の整数である)

【請求項2】 R<sub>1</sub>がビニル基、R<sub>2</sub>がメチル基、2価以上の金属がカルシウム、マグネシウム、アルミニウムから選ばれた金属である請求項1記載の粉末状セメント混和剤。

【請求項3】 ポリアルキレングリコールアルケニルエーテルと無水マレイン酸との共重合体のポリエチレングリコール換算重量平均分子量が3,000～1×10<sup>4</sup>である請求項1記載の粉末状セメント混和剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はセメント混和剤に関する。特に粉末であるため、セメントとブレミックスすることが可能であり、高い分散性能を有し、スランブロス低減および初期強度の増加といった多くの効果を有する。

【0002】

【従来の技術】近年、セメント混和剤用途においてはセメント分散剤に対する高性能化の要望があり、従来よりも減水効果が高く、分散状態の経時安定性に優れたセメント分散剤として、ポリアルキレングリコール鎖を有する高分子ポリカルボン酸が種々提案されている。例えば、特公昭58-38380号公報及び特開昭63-285140号公報等には、ポリアルキレングリコールアルケニルエーテル-無水マレイン酸共重合体からなるセメント分散剤が提案されている。

【0003】ポリアルキレングリコールアルケニルエーテル-無水マレイン酸共重合体からなるセメント分散剤の出現は、従来セメント分散剤では実現できなかった低水/セメント比のコンクリートの製造を可能とし、コンクリートの高強度化が可能となった。しかし、ポリアルキレングリコールアルケニルエーテル-無水マレイン酸共重合体は室温でろう状あるいは水飴状であり、液状でしか使用できない問題があった。

【0004】液状のセメント混和剤は、セメント混和剤とこれ以外の水硬性粉体材料を別々に計量、添加する必要がある。それらを定常的に使用する現場では混和剤の受け入れタンク、計量装置、移送装置等の専用設備が必

2

要となる。更に、セメント粉体、セメント分散剤等のセメント混和剤、シリカフューム等の無機粉体からなるセメント混和材などをあらかじめドライブレンドしてなるブレミックス製品には液状のセメント混和剤は使用できない為、その用途が限定されてしまう。

【0005】粉体材料とドライブレンド可能な粉末状セメント混和剤には、特開昭54-139929号公報にはナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物を粒状したものをセメント配合物に添加する方法、特公平7-17421号公報にはオレフィンとα、β-不飽和ジカルボン酸との共重合体と2価以上の金属との水不溶性金属コンプレックスを粉砕してなる粉末状物をセメント配合物に添加する方法が開示されている。しかし、これらのセメント分散剤はポリアルキレングリコールアルケニルエーテル-無水マレイン酸共重合体と比較して性能が劣っており、加えて粉末状物の粒径が大きい場合には混和剤が局在化したり溶解しきらずに残存し、セメント配合物の硬化速度および強度を低下する問題があった。

【0006】この為、ポリアルキレングリコールアルケニルエーテル-無水マレイン酸共重合体からなるセメント分散剤の粉末化に対する要望が高く、特開平6-239652号公報にはポリアルキレングリコールアルケニルエーテル-無水マレイン酸共重合体等のポリカルボン酸系共重合体を、シリカ系微粉末等の無機粉体に担持し粉体化する方法が提案されている。しかしこの方法では、無機粉体に吸着されたまま脱着されない共重合体が存在することが原因と考えられるが、水溶液状態で使用した場合よりもセメント分散性能が低下することがあり、製造方法の煩雑さと分散性能において問題があった。

【0007】このような背景からセメント混和剤用途においては、ポリアルキレングリコールアルケニルエーテル-無水マレイン酸共重合体を、その高いセメント分散性能を損なう事なく粉末化したセメント混和剤が望まれていた。

【0008】ポリアルキレングリコールアルケニルエーテル-無水マレイン酸共重合体の室温付近(20～30℃)における性状は、共重合体中のポリアルキレングリコール鎖の溶解温度と、ポリアルキレングリコール鎖の分子量によって変化する共重合体中のポリアルキレングリコール鎖含有率により変化する。平均エチレンオキシド付加モル数(平均EO付加モル数)が3モルで、分子量約200g/molの室温で液状のポリエチレングリコールアルケニルエーテルと無水マレイン酸の共重合体は、室温では粘着性と若干の柔軟性を有する塊状重合体となる為、室温では粉砕等による粉末化及び粉末品としての取扱いは出来ない。

【0009】また、平均EO付加モル数約4.5モルで、分子量約2000g/molの室温で固体状のポリエチレングリコールアルケニルエーテルと無水マレイン酸の

(3)

特開平9-309756

3

共重合体は、室温では固形であり粉砕あるいは析出による粉末化は可能であるが、50～60℃付近に溶融温度を有している為に粉体としての使用温度範囲が非常に狭く実用性が無い。更に、平均EO付加モル数約11モルで、分子量約400g/molの室温で液状のポリエチレングリコールアルケニルエーテルと無水マレイン酸の共重合体は室温では粘度が高い水飴状であり粉体には出ない。以上のように、ポリアルキレングリコールアルケニルエーテル-無水マレイン酸共重合体は粉体品として取り扱うには共重合体組成、使用条件並びに製造工程に関する制約が多く、粉体として取扱い可能なものは従来無かった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ポリアルキレングリコールアルケニルエーテル-無水マレイン酸共重合体を粉体化することにより、従来の粉末状分散剤よりも高い分散性能、スランブの低減、初期強度の向上といった効果を有する粉末状分散剤を得ることである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、ポリアルキレングリコールアルケニルエーテル-無水マレイン酸共重合体に金属イオンを添加し、高分子鎖内及び高分子鎖間にイオンの結合力を導入することによる粉体化の可能性を検討した。その結果、本発明のベースポリマーとなるポリアルキレングリコールアルケニルエーテル-無水マレイン酸共重合体と比較し、多価金属との塩にした共重合体は溶融温度及び強靱性が向上する為、粉体としての取扱いが可能となると共に、水溶性であるため粉体としても水溶液としても使用可能であることを見だし本発明に至った。

【0012】一般的な高分子ポリカルボン酸、例えばポリ(メタ)アクリル酸、スチレン-無水マレイン酸共重合体、イソブチレン-無水マレイン酸、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸等はカルシウム等の多価金属イオンと水不溶性のコンプレックスを形成する。これは、解離したカルボキシル基による分子内及び分子間の電気的斥力と、解離したカルボキシル基の溶媒和により水に溶解している高分子鎖が、カルボキシル基と多価イオンがコンプレックスを形成した場合にはカルボキシル基の解離が減少し、電気的斥力と溶媒和が低下する為に水不溶性になる現象である。

【0013】これら一般的高分子ポリカルボン酸の現象と異なり、本発明のポリアルキレングリコールアルケニルエーテル-無水マレイン酸共重合体と多価金属からなる塩が水に溶解する現象は、ポリアルキレングリコールアルケニルエーテル-無水マレイン酸共重合体の構造と関連していると考えられる。カルボキシル基含有率が一般的高分子ポリカルボン酸と比較し少ない事、水溶性良好なポリエチレングリコールを主成分とするポリアルキ

4

レングリコール側鎖を有している事に起因していると考えられる。

【0014】すなわち本発明は一般式(1)

【化2】



(式中のAOは炭素数2～4のオキシアルキレン基であり、R<sub>1</sub>は炭素数2～5のアルケニル基、R<sub>2</sub>は水素または炭素数1～4のアルキル基であり、nは1～60の整数である)で示されるポリアルキレングリコールアルケニルエーテルと無水マレイン酸とのポリエチレングリコール換算重量平均分子量が3、000～5×10<sup>5</sup>の共重合体の2価以上の金属との塩であり、水溶性である事を特徴とする粉末状セメント混和剤である。

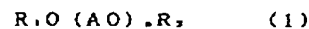
【0015】前記一般式(1)において、AOで示される炭素数2～4のオキシアルキレン基としては、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシテトラメチレン基などが挙げられ、特に炭素数2のオキシエチレン基が好ましい。炭素数が増えるに従って共重合体の水溶性が低下する。なお、得られる共重合体の水溶性を損わない範囲で、共重合体の有機溶媒溶解性及び極性制御の目的で、オキシプロピレン基、オキシテトラメチレン基などのオキシアルキレン基とのランダムまたはブロック共重合体を使用できる。

【0016】オキシアルキレン基の平均付加モル数nは1～60モルの範囲がこのましい。60モルを超える反応液の粘度が著しく上昇し、同時に重合反応性が低下するのでこのまじくしない。また生成した共重合体のセメントに対する分散性能も低下する。普通ポルトランドセメントを分散させる場合nが5未満となるとスランブの経時変化が低下する傾向がある。そのため用途によりそれを避けたい場合はnを5以上とする事が好ましい。逆にアルミナセメントの場合はnが20以上になると若干スランブの経時変化が低下するので、それを避けたい場合はnを20未満とする事が好ましい。

【0017】R<sub>1</sub>で示される炭素数2～5のアルケニル基としては、ビニル基、アリル基、メタリル基、3-ブテニル基、4-ペンテニル基、3-メチル-3-ブテニル基等があるが、無水マレイン酸との共重合性の観点からビニル基が最も好ましい。R<sub>2</sub>は水素または炭素数1～4のアルキル基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、第三ブチル基等が挙げられるが、水溶性と製造コスト上の観点からはメチル基が好ましい。

【0018】一般式(1)

【化3】



(式中のAOは炭素数2～4のオキシアルキレン基であり、R<sub>1</sub>は炭素数2～5のアルケニル基、R<sub>2</sub>は水素または炭素数1～4のアルキル基であり、nは1～60の整数である)で示されるポリアルキレングリコールアルケ

(4)

特開平9-309756

5

ニルエーテルと無水マレイン酸との共重合体においてポリアルキレングリコールアルケニルエーテルと無水マレイン酸とのモル比は $1/2 \sim 2/1$ の範囲であることが望ましく、より好ましくは $1/2 \sim 1/2$ である。

【0019】共重合体の製造には、公知のラジカル重合方法を適用する。例えば、ベンゾイルパーオキサイド、アジビスイソブチロニトリル等のラジカル開始剤を使用し、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン等のベンゼン誘導体、酢酸エチルや酢酸イソプロピル等の有機エステル類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、四塩化炭素、クロロホルム等の有機ハロゲン化合物などのような溶媒中で、 $5 \sim 150^\circ\text{C}$ でラジカル重合を行う溶液重合が可能であり、また、溶媒を使用せずにアルキレングリコールアルケニルエーテルに無水マレイン酸をよく溶解させた後、上述のラジカル開始剤により $5 \sim 150^\circ\text{C}$ でバルク重合することも可能である。どのような重合方法を選ぶかは、使用するアルキレングリコールアルケニルエーテルの融点および粘度と、生成する共重合体の分子量および粘度等に応じて、取扱いの容易性、コストの有利性などを考慮して選択すればよい。

【0020】また、重量平均分子量が数千程度と小さい共重合体を製造する場合には通常の連鎖移動剤、例えば、チオール系連鎖移動剤、アルキルアルデヒド系連鎖移動剤などを使用できる。更に、分子量を制御する技術として溶媒中に無水マレイン酸及びラジカル開始剤を添加しておき、それにアルキレングリコールアルケニルエーテルを特定の時間をかけて分添供給する方法等も用いられる。なお、得られる共重合体の性能と水溶性を損なわない範囲で、スチレン、フェニルマレイミド等のマレイミド類、 $\alpha$ -オレフィン等のオレフィン類、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、 $n$ -プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、 $n$ -ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル等の低級アルキルビニルエーテル類などの単量体を共重合することもできる。

【0021】2価以上の金属としては、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム等の金属が好ましいが、製造の容易さ、価格、低吸湿性の点からカルシウムが好ましい。ナトリウム、カリウム等の1価金属との塩は、ベースポリマーであるポリアルキレングリコールアルケニルエーテル-無水マレイン酸共重合体と比較すれば、幾分強靱さが向上し粉末品は得られるものの、得られる粉末品は吸湿性が高く粉体として取り扱い可能な使用範囲が非常に狭く問題がある。

【0022】得られる粉末状セメント混和剤の平均粒径は特に限定されないが、好ましくは平均粒径 $0.1 \sim 200 \mu\text{m}$ である。平均粒径 $200 \mu\text{m}$ 以上の粉体では溶媒に対する溶解速度の違いと、各種粉体材料とドライ

6

ブレンドした際の偏析により、本来の性能が再現よく得られず好ましくない。

【0023】本発明で用いる、ポリアルキレングリコールアルケニルエーテル-無水マレイン酸共重合体の分子量は各種無機粉体/水スラリー分散剤およびセメント等の水硬性粉体分散剤等の分散剤用途に使用する場合に、水系GPCで測定したポリエチレングリコール換算重量平均分子量が $3,000 \sim 5 \times 10^4$ の範囲が好ましく、特に好ましくは $3,000 \sim 1 \times 10^4$ の範囲である。重量平均分子量が $3,000$ 以下の場合には十分な分散性能が得られない。一方、重量平均分子量が $5 \times 10^4$ 以上の範囲では、分散性能が低下するうえに、製造が難しく製造コストが高くなるため好ましくない。

【0024】重量平均分子量が $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$ の範囲では、分散効果はあるが増粘効果が現れてくるために、本来有している高い分散性能は低下する。従って、高分散性能を目的とする場合は重量平均分子量 $3,000 \sim 1 \times 10^4$ の範囲が特に好ましい。分散性能に加えて若干の増粘効果も得たい場合や、非常に水和反応が早い水硬性粉体、例えばアルミナセメントを分散する為に、分散剤を過剰添加する事により水和反応を遅延させながら分散状態を維持したい場合等には重量平均分子量 $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$ の範囲が好ましい。

【0025】なお、共重合体の性能と水溶性を損なわない範囲であれば得られたポリアルキレングリコールアルケニルエーテル-無水マレイン酸共重合体の無水マレイン酸基の一部を低級アルコール、ポリアルキレングリコール等のアルコール類によるエステル化、アミン類によるアミド化、またはイミド化により変性し使用できる。

【0026】本発明の粉末状セメント混和剤は、ポリアルキレングリコールアルケニルエーテル-無水マレイン酸共重合体を2価以上の金属と反応する事により得られる。製造方法としては、重合した共重合体の有機溶媒溶液あるいは共重合体溶液に2価以上金属の塩または水酸化物-水スラリーを添加し中和反応後に乾燥・粉碎する方法、重合した共重合体-有機溶媒と加熱スチームによるストリップングにより共重合体水溶液を調整した後に2価以上金属の塩または水酸化物と反応させて乾燥、粉碎する方法、重合した共重合体-有機溶媒溶液あるいは共重合体バルクに2価以上金属の塩または水酸化物を少量の水存在化で反応させた後に、反応物を共重合体の貧溶媒に滴下し共重合体粉末を析出、濾過、乾燥する方法等により製造することができる。

【0027】本発明の粉末状共重合体組成物をセメントの添加剤として使用する場合、その使用方法には特に限定されないが、粉末状でありながらセメントに対してすぐれた分散性能を示すため各種粉体材料とあらかじめドライブレンドしておき使用する事が可能である。また、水溶性にすぐれるためセメント配合物と水を混練後に本発明の粉末状セメント混和剤を添加する方法、本発明の粉

(5)

特開平9-309756

7

末状セメント混和剤をあらかじめ水溶液としておき単独あるいは各種液体状セメント混和剤との混合水溶液としておき、セメント配合物に混練水と同時にあるいは分割して添加する方法等の種々の使用方法が可能である。

【0028】本発明の粉末状セメント混和剤は他の公知のセメント混和剤と組み合わせ使用してもよい。例えば、急結剤、硬化促進剤等のセメントの凝結・硬化調整剤、分離低減剤、従来の分散剤、消泡剤、空気遠行剤等を挙げることができる。この際、本発明の粉末状セメント混和剤は各種粉体状混和剤とのドライブレンドも可能であ

れば、水溶性であるため水溶液混合も可能である。また、本発明の粉末状セメント混和剤はポルトランドセメント、アルミナセメント、各種混合セメント等の水硬性セメント、あるいは石膏等のセメント以外の水硬性材料等に用いることができる。

【0029】使用量はセメント組成物中のセメントに対して固形分換算で0.01~5.0重量%が適当である。0.01重量%未満では十分な分散性能が得られないことがある。また、5重量%を超える場合には凝結遅延やセメント組成物の材料分離などの問題を引きおこしたりすることがある上、経済的にも不利となる。

【0030】粉末状のセメント分散剤が使用される用途は種々あるが、具体的な例としては、トンネル一次復工用吹き付けコンクリートのベースコンクリート用セメント分散剤用途を挙げることができる。本用途では急結剤、硬化促進剤等のセメントの凝結・硬化調整剤等の粉体材料とセメント分散剤を併用するため、セメント分散剤は粉体材料とドライブレンド可能な粉体であることが望ましい。また、トンネル内のコンクリート吹き付け作業においては、作業時の粉塵が作業者の健康に与える影響が問題となっていたが、近年はトンネルの大断面化に伴い吹き付けコンクリートに対する要求強度が高くなった関係上、単位面積当たりのコンクリート吹き付け量が増加し作業時の粉塵も多くなり問題となっていた。

【0031】本発明の粉末状セメント混和剤は、従来粉末状セメント混和剤として広く使用されているナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物よりも格段に優れた減水性能を有しており、コンクリートの高強度化が可能である。従って、本発明の粉末状セメント混和剤をトンネル内吹き付けコンクリート用途に使用した場合には、各種粉体状セメント混和剤とセメント分散剤を別々に計量、添加する必要がなくなるばかりでなく、吹き付けコンクリートの高強度化により単位面積当たりのコンクリート吹き付け量が低減できる為、作業時間の短縮と作業時の粉塵低減にも効果があり、大幅に作業性が改善できる。

【0032】

【実施例】以下、ポリアルキレングリコールアルケニルエーテルの製造例、ポリアルキレングリコールアルケニルエーテル-無水マレイン酸共重合体及び粉末状共重合

8

体金属塩の製造例、実施例、比較例により更に詳細に説明する。

【0033】(1) ポリアルキレングリコールアルケニルエーテル(A)の製造例

温度計、攪拌機、回流装置、アセチレンガス導入管、窒素導入管、アセチレンガス流量計算を備えたガラス製オートクレーブに、メトキシポリエチレングリコール(分子量164、EO平均付加モル数3)600.0g、水酸化カリウム64.8g(メトキシポリエチレングリコールに対して30mol%)を仕込み、装置の漏れがないことを確認後、オートクレーブ内の温度を120℃まで昇温しながら、窒素バブリングにより装置内を窒素置換した。添加した水酸化カリウムはこの間に充満した。内温が120℃に安定後、アセチレンの供給を開始し、約9時間でアセチレンの吸収量がなくなったので、アセチレンの供給を停止し、オートクレーブを窒素置換後、冷却、解体した。得られた反応物は酸・アルカリ吸着剤で不純物の除去を行い、薄黄色液状の精製物を得た。

【0034】(2) ポリアルキレングリコールアルケニルエーテル(B)の製造例

原料アルコールとしてメトキシポリエチレングリコール(平均分子量約1000、EO平均付加モル数22)600.0g、水酸化カリウム5.3g(メトキシポリエチレングリコールに対して15mol%)を使用した以外は、ポリアルキレングリコールアルケニルエーテル(A)の製造例と同様に反応、精製を行い、薄黄色のろう状無精製物を得た。

【0035】(3) ポリアルキレングリコールアルケニルエーテル(C)の製造例

原料アルコールとしてメトキシポリエチレングリコール(平均分子量約2000、EO平均付加モル数44)600.0g、水酸化カリウム5.3g(メトキシポリエチレングリコールに対して30mol%)を使用した以外は、ポリアルキレングリコールアルケニルエーテル(A)の製造例と同様に反応、精製を行い、薄黄色の固体状無精製物を得た。

【0036】(4) 共重合体(a)の製造例

温度計、攪拌機、滴下装置、真空ライン、窒素ガス導入管を備えた1リットルガラス製オートクレーブに、使用するポリアルキレングリコールアルケニルエーテルと無水マレイン酸の仕込みモル比が1/1になるように、ポリアルキレングリコールアルケニルエーテル(A)の製造例で得られたメトキシポリエチレングリコールビニルエーテル(分子量190、EO平均付加モル数3)を20.11g、1.1g、無水マレイン酸10.9g(分子量98)を仕込み、モノマーの仕込み濃度が5重量%となるようにメチルエチルケトン(MEK)溶媒608gを仕込んだ。その後、減圧/窒素バブリングを繰り返しオートクレーブ内を窒素置換し、オートクレーブ内圧を窒素導入

0.11g



(6)

特開平9-309756

9

により常圧に戻し、オートクレーブ内の温度を80℃まで昇温した。内温が80℃に安定後、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルの3重量%MEK溶液からなる開始剤溶液1mlを、重合液による発熱に注意しながら重合時間3時間の間に分割添加した。重合溶液の温度を80℃に保つように外温制御しながら5時間重合反応を行った後、重合溶液をサンプリングし重合率を測定した結果、重合率は無水マレイン酸基準で100%であった。次いでオートクレーブを冷却、解体後、重合溶液を取り出し減圧乾燥により溶媒を除去し、室温で若干の接着性と柔軟性を有する塊状共重合体を得た。

【0037】得られた共重合体について、水溶液系のGPC (Gel Permeation Chromatography) により、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシド換算の分子量を測定したところ、重量平均分子量は6万であった。使用したポリアルキレングリコールアルケニルエーテル種と得られた共重合体の分子量と性状を表1に記載した。

【0038】(5) 共重合体(b)の製造例

ポリアルキレングリコールアルケニルエーテル(B)の製造例で得られたメトキシポリアルキレングリコールビニルエーテル(平均分子量約1026、平均EO付加モル数22)を使用し、重合溶媒及び開始剤の希釈液としてトルエンを使用した以外は、共重合体(a)の製造例と同一条件、同一操作で重合を実施し、表1記載の重量平均分子量2万の室温でロウ状体の共重合体を得た。

【0039】(6) 共重合体(c)の製造例

ポリアルキレングリコールアルケニルエーテル(C)の製造例で得られたメトキシポリエチレングリコールビニルエーテル(平均分子量約2026、平均EO付加モル数45)を使用した以外は、重合溶媒及び開始剤の希釈液

10

\* 液としてトルエンを使用した以外は、共重合体(a)の製造例と同一条件、同一操作で重合を実施し、表1記載の重量平均分子量2万の室温で固体状の共重合体を得た。

【0040】(7) 共重合体(d)の製造例

ポリアルキレングリコールアルケニルエーテルとしてメトキシポリエチレングリコールアリルエーテル(平均分子量1500、EO平均付加モル数32、日本油脂製品ユニオックスPKA-5010)を使用した。温度計、攪拌機、滴下装置、真空ライン、窒素ガス導入管を備えた1リットルガラス製オートクレーブに、ポリアルキレングリコールアルケニルエーテルと無水マレイン酸の仕込みモル比が1/1になるように、メトキシポリエチレングリコールアリルエーテル(分子量1500、EO平均付加モル数32)を653.3g、無水マレイン酸42.7g(分子量98)、開始剤としてラウロイルパーオキサイド(LPPO)7gを仕込んだ。その後、減圧/窒素バブリングを繰り返しオートクレーブ内を窒素置換し、オートクレーブ内圧を窒素導入により常圧に戻し、オートクレーブ内の温度を80℃まで昇温した。重合溶液の内温を80℃に保つように外温制御しながら5時間重合反応を行った後、重合溶液をサンプリングし重合率を測定した結果、重合率は無水マレイン酸基準で57%であった。その後、攪拌しながら80℃で22時間反応を継続した。22時間における重合率は無水マレイン酸基準で60%であった。得られた反応液はそのまま共重合体(d)として使用した。表1に得られた共重合体の分子量と性状を記載した。

【0041】

【表1】

共重合体名	ポリアルキレングリコール アルケニルエーテル		重量平均 分子量 (注2)	性状
	EO付加モル数n (注1)	アルケニル基R1		
共重合体(a)	3	ビニル基	6万	高粘性塊状
共重合体(b)	22	ビニル基	2万	ロウ状物
共重合体(c)	45	ビニル基	3万	固体
共重合体(d)	22	アリル基	2万	ロウ状物

(注1) 使用したメトキシポリエチレングリコールビニルエーテル及びメトキシポリエチレングリコールアリルエーテルの平均エチレンオキシド(EO)付加モル数

(注2) 東ソー社製GPCにより測定し、ポリエチレングリコール換算分子量に基づき算出。

カラム: GPWP+G5000PW+G3000PW

カラム温度: 40℃

溶剤: 0.1N-NaCl水溶液

溶剤流速: 1.0ml/min 検出器: 示差折光率計

【0042】(8) 粉末状セメント混和剤の製造例

得られた共重合体(a)の40%濃度水溶液を温度80

~100℃に加熱しながら、水溶液pHが7~8になるように水酸化カルシウムを添加し中和反応を行った。得

(7)

特開平9-309756

11

られた水溶液から水を減圧除去し共重合体(a)のカルシウム塩を取り出した後、粉砕機により粉砕し篩いにより粒径1~200 $\mu$ mの粉体とした。以下、表2記載のアルカリ塩を使用し実施例の粉末状セメント混和剤を作成し評価に使用した。また、比較例として共重合体(b)と1価金属との塩及びアンモニウム塩、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体のカルシウム塩を作成し評価に用いた。

【0043】(実施例1)製造例で得られた粉末状セメント

12

※ント混和剤について、温度23~25℃、湿度65%における吸湿性と吸湿前後の性状変化を測定し表2に記載した。比較例としてポリアルキレングリコールアルケニルエーテル-無水マレイン酸共重合体と1価金属との塩、並びに市販されている粉末状高分子ポリカルボン酸であるポリアクリル酸ナトリウムの吸湿性と性状を測定した。

【0044】

【表2】

	共重合体名	アルカリ種	吸湿性(X) 注3		共重合体金属塩の性状	
			1日	4日	吸湿前	吸湿後
実施例	共重合体(a)	Ca(OH)2	16	17	粉体	粉体
	共重合体(a)	Mg(OH)2	22	23	粉体	粉体
	共重合体(h)	Ca(OH)2	9	13	粉体	粉体
	共重合体(b)	Mg(OH)2	7	10	粉体	粉体
	共重合体(c)	Ca(OH)2	3	3	粉体	粉体
	共重合体(d)	Ca(OH)2	7	12	粉体	粉体
比較例	共重合体(b)	NaOH	13	19	粉体	高粘水結状
	共重合体(b)	KOH	14	19	粉体	高粘水結状
	共重合体(h)	NH4OH	7	10	高粘水結状	高粘水結状
	PA (注1)	Na塩	80	—	粉体	高粘水結状
	MVE (注2)	Ca(OH)2	3	7	粉体	粉体

(注1) PA: ポリアクリル酸ナトリウム塩

(日本純薬製、ジュリマーAC10NP)

(注2) MVE: メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体

(ISP製、GANTREZ AN-139)

(注3) 吸湿性測定条件: 温度23~25℃、湿度65%

【0045】表2示した結果から明かな様に、ポリアルキレングリコールアルケニルエーテル-無水マレイン酸共重合体とナトリウム、カリウム、アンモニウムの塩は高粘性水結状であり吸湿性も高く粉体としては取り扱いえないのに対して、本発明の粉末状セメント混和剤は粉体として取扱可能である。また、市販されている粉体状カルボン酸系高分子の代表であるポリアクリル酸ナトリウムと比較すると低吸湿性の点で優れている。

※【0046】(実施例2)製造例で得られた粉末状セメント混和剤について、温度23~25℃、濃度10%において、粉末状セメント混和剤と純水をガラス容器に入れて攪拌子で攪拌した際の水に対する溶解性を表3に記載した。比較例としてメチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体のカルシウム塩の溶解性を測定した。

【0047】

【表3】

	共重合体名	アルカリ種	水に対する溶解状況 (注1)
実施例	共重合体(a)	Ca(OH)2	10分で完溶。
	共重合体(b)	Ca(OH)2	5分で完溶。
	共重合体(c)	Ca(OH)2	5分で完溶。
比較例	MVE (注2)	Ca(OH)2	スラリー状の形態ままで溶解しない。

(注1) 溶解性測定条件: 温度23~25℃、溶媒: 純水、濃度: 10%

(注2) MVE: メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体

(ISP製、GANTREZ AN-139)

【0048】表3に示した結果から明かな様に、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸のカルシウム塩が水に溶解しないのに対して、本発明の粉末状セメント混和剤は容易に水に溶解する。

【0049】(実施例3)製造例で得られた粉末状セメント

※ント混和剤の加熱による性状変化を測定し表4に記載した。比較例として、金属塩とする前の表1記載のポリアルキレングリコールアルケニルエーテル-無水マレイン酸共重合体の加熱による性状変化を測定した。

【0050】

(8)

特開平9-309756

13

14

【表4】

	共重合体名	アルカリ塩	温度 [°C]			
			25	40	60	80
実	共重合体 (a)	Ca (OH) 2	粉末	←	←	←
施	共重合体 (b)	Ca (OH) 2	粉末	←	←	←
例	共重合体 (c)	Ca (OH) 2	粉末	←	←	←
比	共重合体 (a)	——	高粘性塊状	若干軟化	←	←
較	共重合体 (b)	——	ろう状	液状	←	←
例	共重合体 (c)	——	固体	固体	液体	←

【0051】表4に示した結果から明かな様に、共重合体 (a)、(b)、(c) 共にカルシウム塩とする事により溶解温度が向上している。

#### 【0052】(実施例4)

普通ポルトランドセメントにおける分散性能評価

表2に記載した粉末状セメント混和剤の普通ポルトランドセメント分散性能をモルタル試験で評価した。比較例として表1記載の共重合体 (c) (カルシウム塩とする前のポリアルキレングリコール無水マレイン酸共重合体) を水に溶解し水酸化ナトリウム中和した試料、及び\*20

\*市販粉末セメント減水剤であるβ-ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物を評価した。粉体品はセメントとあらかじめドライブレンドしておきセメントと同時に添加し、水溶液品は配合量の混練水と混合し水と同時に添加とした。セメント分散性能の評価は下記モルタル配合に各セメント分散剤を添加した際に、モルタルのミニスランブフロー値を300mm付近とするのに必要なセメント分散剤添加量と、ミニスランブフロー値の経時安定性、及びモルタルの材齢1日強度を比較により行った。

#### 【0053】

##### モルタル配合

水	270	g
普通ポルトランドセメント	600	g
川砂	1200	g
セメント分散剤	セメント重量×0.21~1.00%	
消泡剤	共重合体カルシウム塩×1.0%	
水/セメント比	45%	
砂/セメント比	2/1	

##### 重量比

【0054】(評価方法) セメントとして小野田セメント社/住友セメント社/電気化学社の各普通ポルトランドセメントを等量混合したものを、砂として姫川産川砂を、水として水道水を使用し、上記の配合でモルタル試験を行った。モルタルミキサーに減水剤水溶液およびモルタル練り混ぜ水を投入後、セメント、砂の順に投入し、得られたモルタル組成物について、ミニスランブフロー経時変化、材齢1日強度を測定した。ここで、ミニスランブフローの測定には下端内径100mm、上端内径50mm、高さ150mmの铸铁製スランブコーンを使用した。ミニスランブフロー経時変化は、上記投入手順で各

配合物をモルタルミキサーに投入し練り上がった直後の測定値を経時0分とし、再度モルタルをモルタルミキサーに戻し3分間練った後の測定値を経時3分とし、以後この操作を繰り返し経時9分までの経時変化を測定した。材齢1日強度は、断面40mm平方、長さ160mmの供試体の圧縮強度により測定した。これ以下の詳細についてはJIS A 6204に準じた。以上の方法で評価した結果を表5に記載した。

#### 【0055】

##### 【表5】

(9)

特開平9-309756

15

16

	共重合体名	アルカリ種	形態	対水/対添加量 (%)	ミニスランブフロー経時変化 (mm)				圧縮強度 材齢1日 (N/mm <sup>2</sup> )
					0分	3分	6分	9分	
実施例	共重合体(a)	Ca(OH) <sub>2</sub>	粉体	0.32	311	128	—	—	7.6
	共重合体(b)	Ca(OH) <sub>2</sub>	粉体	0.21	316	331	327	318	13.3
	共重合体(c)	Ca(OH) <sub>2</sub>	粉体	0.21	318	344	341	319	13.7
	共重合体(d)	Ca(OH) <sub>2</sub>	粉体	0.22	300	315	311	301	11.7
比較例	共重合体(c)	—	水溶液	0.21	310	327	317	293	13.6
	市販品A(注1)	—	粉体	1.00	298	255	220	185	—
	市販品B(注2)	—	粉体	1.00	312	278	240	210	—

(注1) 市販品A: β-ナフタレン系粉末状減水剤 (第一工業製薬製、セルフロー110P)

(注2) 市販品B: β-ナフタレン系粉末状減水剤 (花王製、マイチー100)

【0056】表5に示したように、本発明の粉末状セメント混和剤は、ポリアルキレングリコールアルケニルエーテル無水マレイン酸共重合体と同様に高いセメント分散性能を示した。この結果から、本発明の粉末化方法は共重合体が本来有している高い分散性能を損なわない。添加した粉末状セメント混和剤は混練水と接触後速やかに溶解している事が判る。また、粉末状セメント減水剤として広く使用されているβ-ナフタレン系の市販品と比較した場合、本発明の粉末状セメント混和剤は格段に分散性能が優れている。更に、共重合体(a)と共重合体(b)、(c)の比較から明かなように、普通ポルトランドセメントの分散においては、ポリアルキレングリコールアルケニルエーテル鎖が長く、共重合体中のカルボキシル基含量が多い共重合体(a)はミニスラ

## モルタル配合

水	286	g
アルミナセメント組成物	520	g
組成: アルミナセメント	512	g
粉末状セメント混和剤	セメント重量×0.75%	
硬化調整剤(カルボン酸系)	セメント重量×0.80%	
豊浦標準砂	1040	g
消泡剤	共重合体カルシウム塩×1.0%	
水/セメント比	55%	
砂/セメント比	2/1	

## 重量比

【0059】(評価方法) 普通ポルトランドセメントのモルタル試験と同じ手順で、上記配合においてアルミナセメントのモルタル試験を実施し、ミニスランブフロー経時変化を測定した。但し、ミニスランブフローの測定は、練り上がった直後の測定値を経時0分とし、練り上がったモルタルを30分静置後の測定値を経時30分とし、更に30分静置後の測定値を経時60分とした。測定結果を表6に示した。

【0060】

【表6】

共重合体 カルシウム塩	添加量(%) (対セメント)	ミニスランブフロー 経時変化(mm)		
		0分	30分	60分
共重合体(a)	0.75	262	269	268
共重合体(b)	0.75	290	232	226

【0061】表6から明かなように、普通ポルトランドセメントの場合とは逆に、アルミナセメントのように硬化速度が早いセメント系には、ポリアルキレングリコール鎖が長く、共重合体中のカルボキシル基含量が少ない共重合体(b)は充分な分散状態の経時安定性を有していない。従って、アルミナセメントのように硬化速度が早いセメント系を分散する目的には、ポリアルキレング

50 リコール鎖が長く共重合体中のカルボキシル基が多い共

(10)

特開平9-309756

17

重合体(a)からなる粉末状セメント混和剤の使用が好ましい。

【0062】

【発明の効果】以上説明したように本発明の粉末状セメント混和剤は、セメント等の水硬性粉体の分散剤として従来分散剤よりも格段に優れた分散性能を有しており、従来より粉状セメント分散剤を使用してきた用途では混練水低減による高強度化と高強度化による施工量及び施工時間の短縮化を可能にする。また、これまでポリアル

18

共重合体からなる水溶液形態のセメント分散剤を使用してきた用途においては、ブレミックス化によって現場における混和剤及び混和材の計量・添加工程を簡略化できる。更に、ブレミックス化によって、従来は水溶液形態のセメント混和剤用の専用設備がない為に、ポリアルキレングリコールアルケニルエーテル-無水マレイン酸共重合体からなる水溶液形態のセメント分散剤の使用を見合わせてきた用途にも適用できる。更に、本発明の粉末状セメント混和剤は水溶性である為、水溶液形態のセメント分散剤と同様の使用方法でも使用できる。

10